

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-302760

(43)Date of publication of application : 24.10.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

G03F 7/004

G03F 7/033

(21)Application number : 2002-107124

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 09.04.2002

(72)Inventor : KAI TOSHIYUKI
ICHINOHE DAIGO

(54) NEGATIVE RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative radiation sensitive resin composition which have high sensitivity and high resolution and from which a rectangular resist pattern is formed.

SOLUTION: The negative radiation sensitive resin composition comprises (A) an alkali-soluble resin having a repeating unit formed by cleaving the polymerizable unsaturated bond of a polymerizable unsaturated compound having a phenolic hydroxyl group and a repeating unit formed by cleaving the polymerizable unsaturated bond of an unsubstituted or substituted styrenic compound, (B) a radiation sensitive acid generator whose anionic skeleton has a ≥ 6 C alicyclic structure and (C) an acid crosslinking agent comprising (1) an N-(alkoxymethyl) glycoluril compound and (2) at least one compound selected from N-(alkoxymethyl)melamine compounds and compounds having an α -hydroxyisopropyl group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-302760

(P2003-302760A)

(43) 公開日 平成15年10月24日 (2003. 10. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038	6 0 1 2 H 0 2 5
7/004	5 0 3	7/004	5 0 3 A
7/033		7/033	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2002-107124(P2002-107124)

(22) 出願日 平成14年4月9日 (2002. 4. 9)

(71) 出願人 000004178

J S R株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(72) 発明者 甲斐 敏之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 一戸 大吾

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100094190

弁理士 小島 清路 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 高感度、高解像度で矩形のレジストパターンを形成することができるネガ型感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物。

(A) フェノール性水酸基を有する重合性不飽和化合物の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位と、非置換又は置換の他のスチレン系化合物の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位と、を有するアルカリ可溶性樹脂、

(B) アニオン骨格が炭素数6以上の脂環式構造を有する感放射線性酸発生剤、並びに (C) ①N- (アルコキシメチル) グリコールウリル化合物と、②N- (アルコキシメチル) メラミン化合物及びα-ヒドロキシイソプロピル基を有する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含む酸架橋剤を含有することを特徴とする

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フェノール性水酸基を有する重合性不飽和化合物の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂、(B) 感放射線性酸発生剤、並びに(C) ①N-(アルコキシアルキル)グリコールウリル化合物と、②N-(アルコキシアルキル)メラミン化合物及びα-ヒドロキシイソプロピル基を有する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含む酸架橋剤を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 上記(A)アルカリ可溶性樹脂は、フェノール性水酸基を有する重合性不飽和化合物の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位と、スチレン及び炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基、又はハロゲン原子により置換されたスチレン誘導体の群から選ばれる他のスチレン系化合物の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位と、を有するアルカリ可溶性樹脂である請求項1記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】 上記(B)感放射線性酸発生剤は、アニオン骨格として炭素数6以上の脂環式構造を有する化合物である請求項1又は2記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】 荷電粒子線による微細加工用に用いられる請求項1乃至3のいずれかに記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項5】 マスク作成用に用いられる請求項1乃至4のいずれかに記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ネガ型感放射線性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、高感度、高解像度で矩形のレジストパターンを形成することができ、保存安定性にも優れ、X線若しくは電子線等を用いる微細加工用、又はマスク作成用に好適な化学増幅型ネガ型レジストとして有用なネガ型感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野では、より高い集積度を得るために、リソグラフィにおける加工サイズの微細化が急速に進行している。特に近年では、線幅0.20μm以下の微細加工を安定的に行なうことができる技術が必要とされている。一方、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。そこで、0.20μm以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、KrFエキシマレーザー(波長248nm)及びArFエキシマ

レーザー(波長193nm)に代表される遠紫外線、シンクロトン放射線に代表されるX線、電子線に代表される荷電粒子線等が注目されている。

【0003】そして、上記短波長の各種放射線の利用が検討されるに伴い、上記短波長の各種放射線に対応できる種々のレジストが検討されている。そのようなレジストのうち特に注目されているものとしては、放射線の照射(以下、「露光」という。)によって酸が発生し、この酸の作用により、レジスト被膜の露光領域の現像液に対する溶解性が変化するという反応を利用する「化学増幅型レジスト」が挙げられる。

【0004】レジストを用いて実際に集積回路を製造する場合、レジストパターンの形成は、通常、次のようにして行われる。即ち、感放射線性成分及び被膜形成成分等のレジスト構成成分を溶剤に溶解してレジスト溶液を調製し、次いで、該レジスト溶液を加工に供される基板上に塗布してレジスト被膜を形成し、その後、所定のマスクを介して該レジスト被膜に露光し、次いで現像することにより、微細加工に適したレジストパターンを形成している。この過程で、化学増幅型ネガ型レジストを用いる場合は、例えば、露光部で架橋反応を生起させること等により現像液への溶解速度を低下させて、レジストパターンを形成している。そして、上記レジストパターンを形成する際、パターンの断面形状が微細加工の精度に重大な影響を与えることが知られており、かかる観点から、パターンの裾形状は矩形形状であることが好ましいとされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の化学増幅型ネガ型レジストは、現像液に対する露光部と非露光部との間の溶解速度の差が充分でないため、解像度が低く、また、露光部における現像液に対する溶解速度の低下も十分でなく、レジストパターンが現像液により膨潤したり、蛇行したりするという問題が指摘されている。更に、従来の化学増幅型ネガ型レジストでは、基板によってはパターンの裾形状が矩形にならないという問題も指摘されている。

【0006】上記のような従来の化学増幅型ネガ型レジストの問題を解決するものとして、例えば、次のような化学増幅型ネガ型レジスト組成物が知られている。即ち、特開平1-293339号公報及び特開平2-15270号公報には、グリコールウリル樹脂等のアミノ樹脂を架橋剤とする化学増幅型ネガ型レジスト組成物が開示されている。また、特開平5-34922号公報には、部分水素添加フェノール樹脂と単核体比率を規定したグリコールウリル樹脂架橋剤とを含有する化学増幅型ネガ型レジスト組成物が開示されている。更に、特開平6-301200号公報には、N-(アルコキシメチル)グリコールウリル化合物からなる架橋剤を使用した化学増幅型ネガ型レジスト組成物が開示されている。し

かしながら、これらの化学増幅型ネガ型レジスト組成物では、線幅0.20 μ m以下の微細なレジストパターンを満足できるレベルで形成することが困難であった。

【0007】また、近年、特に解像度を改善した化学増幅型ネガ型レジスト組成物として、アルカリ可溶性樹脂の分散度や低分子量成分の量等を規定した組成物が種々提案されている（特開平7-120924号公報、特開平7-311463号公報、特開平8-44061号公報、特開平8-292559号公報等）。しかしながら、これらのレジスト組成物も、通常のネガ型レジストの特性として重要な解像度及びパターン形状の面で未だ満足できない。

【0008】更に、上記レジストパターン形成に用いられるマスクは、マスク作成用のレジスト膜に電子線描画によりマスクパターンを形成する方法により得られるのが一般的である。上記マスク作成用レジストは、マスクとして長時間使用されるので通常のレジストに比べてより高い保存安定性が求められる。従って、従来、保存安定性の面で化学増幅型レジストに優る「非化学増幅型レジスト」が使用されていたが、近年、保存安定性に加え、マスク作成用レジストの高感度、高解像性への要求が厳しくなっている。かかる観点から、マスク作成用レジストとして、「化学増幅型レジスト」を使用することが検討されているが、保存安定性に加えて、感度、解像度及びパターンの断面形状の点においても満足するものは得られていない。

【0009】本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、高感度、高解像度で矩形のレジストパターンを形成することができ、保存安定性にも優れ、X線若しくは電子線等を用いる微細加工用、又はマスク作成用に好適な化学増幅型ネガ型レジストとして有用なネガ型感放射線性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、(A)フェノール性水酸基を有する重合性不飽和化合物の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂（以下、「樹脂(A)」という。）、(B)感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤(B)」という。）、並びに(C)①N-(アルコキシアルキル)グリコールウリル化合物と、②N-(アルコキシアルキル)メラミン化合物及び α -ヒドロキシイソプロピル基を有する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含む酸架橋剤（以下、「酸架橋剤(C)」という。）を含有することを特徴とする。

【0011】

【発明の効果】本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、酸架橋剤として上記酸架橋剤(C)を含有することにより、通常濃度のアルカリ現像液に適用でき、保存安定性に優れ、高感度、高解像度で矩形のレジストパター

ンを形成することができる。よって、本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、化学増幅型ネガ型レジスト又はマスク作成用レジストとして好適に用いることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳細に説明する。

(1)樹脂(A)

本発明の上記樹脂(A)は、繰返し単位として、フェノール性水酸基を有する重合性不飽和化合物（以下、「フェノール性不飽和化合物」という。）の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位を有する樹脂である。上記フェノール性不飽和化合物は、フェノール性水酸基及び不飽和結合含有基を有する限り、その構造については特に限定はない。上記フェノール性不飽和化合物として具体的には、例えば、o-ビニルフェノール、m-ビニルフェノール、p-ビニルフェノール、o-イソプロペニルフェノール、m-イソプロペニルフェノール、p-イソプロペニルフェノール等が挙げられる。尚、上記フェノール性不飽和化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0013】また、上記樹脂(A)は、上記フェノール性不飽和化合物の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位に加えて、非置換又は置換の他のスチレン系化合物（以下、「他のスチレン系化合物」という。）の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位を含有することが好ましい。上記他のスチレン系化合物は、スチレンを基本骨格とし、上記フェノール性不飽和化合物に該当しない化合物である限り、その構造については特に限定はない。例えば、上記他のスチレン系化合物は、非置換でもよく、置換基によって置換されていてもよい。上記置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、及びt-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、及びt-ブトキシ基等の炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルコキシル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。尚、上記他のスチレン系化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0014】上記他のスチレン系化合物として具体的には、例えば、スチレンの他、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン等のアルキル基で置換されたスチレン誘導体類；p-メトキシスチレン、p-エトキシスチレン、p-n-プロポキシスチレン、p-i-プロポキシスチレン、p-n-ブトキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン等のアルコキシル基で置換され

たスチレン誘導体類；p-フルオロスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン等のハロゲン原子で置換されたスチレン誘導体類の1種又は2種以上が挙げられる。

【0015】また、上記樹脂(A)は、上記フェノール性不飽和化合物及び上記他のスチレン系化合物以外の重合性不飽和化合物(以下、単に「他の不飽和化合物」という。)の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位を含んでいてもよい。この場合、上記他の不飽和化合物の構造及び種類については、重合性不飽和結合が開裂し、上記フェノール性不飽和化合物や上記他のスチレン系化合物と重合できる限り特に限定はない。また、上記他の不飽和化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記他の不飽和化合物としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の他の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -クロロメチルアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等の不飽和ニトリル化合物；(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド化合物；(メタ)アクリル酸、けい皮酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類；マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド類；N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0016】上記樹脂(A)として具体的には、例えば、p-ビニルフェノール/スチレン共重合体、p-ビニルフェノール/ α -メチルスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-メトキシスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-エトキシスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-n-プロポキシスチレン共重合体、及びp-ビニルフェノール/p-n-ブトキシスチレン共重合体等のビニルフェノール/他のスチレン系化合物共重合体類；p-イソプロペニルフェノール/スチレン共重合体、及びp-イソプロペニルフェノール/ α -メチルスチレン共重合体等のイソプロペニルフェ

ノール/他のスチレン系化合物共重合体類；p-ビニルフェノール/スチレン/メチル(メタ)アクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/スチレン/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/スチレン/2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/スチレン/3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート共重合体等のビニルフェノール/スチレン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体類；p-ビニルフェノール/スチレン/(メタ)アクリロニトリル共重合体、p-イソプロペニルフェノール/スチレン/(メタ)アクリロニトリル共重合体等のフェノール性不飽和化合物/スチレン/不飽和ニトリル化合物共重合体類等が挙げられる。この中で、特に、p-ビニルフェノール/スチレン共重合体、p-ビニルフェノール/ α -メチルスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-メトキシスチレン共重合体、及びp-ビニルフェノール/p-エトキシスチレン共重合体等が好ましい。

【0017】上記樹脂(A)中、上記フェノール性不飽和化合物に由来する繰返し単位の含有率については特に限定はないが、上記樹脂(A)中の繰返し単位全量を100モル%とした場合、通常50~95モル%、好ましくは60~90モル%、特に好ましくは70~85モル%である。上記フェノール性不飽和化合物に由来する繰返し単位の含有率を50モル%以上とすることにより、アルカリ現像液に対する溶解速度を高め、レジストとしての現像性、解像度等を向上させることができるので好ましい。一方、上記フェノール性不飽和化合物に由来する繰返し単位の含有率を95モル%以下とすることにより、アルカリ現像液による膨潤が生じるのを抑制して、パターン形状が損なわれたり、パターン欠陥が発生したりすることを防ぐことができるので好ましい。

【0018】また、上記樹脂(A)が上記他のスチレン系化合物に由来する繰返し単位を有する場合、上記他のスチレン系化合物に由来する繰返し単位の含有率は、上記樹脂(A)中の繰返し単位全量を100モル%とすると、通常5~50モル%、好ましくは10~40モル%、特に好ましくは15~30モル%である。更に、上記樹脂(A)が上記他の不飽和化合物に由来する繰返し単位を有する場合、上記他の不飽和化合物に由来する繰返し単位の含有率も、上記他の不飽和化合物の種類により種々の範囲とすることができるが、上記樹脂(A)中の繰返し単位全量を100モル%とすると、通常50モル%未満、好ましくは40モル%以下、更に好ましくは30モル%以下である。

【0019】上記樹脂(A)の製造方法については特に限定はなく、種々の方法により重合を行って製造することができる。例えば、フェノール性不飽和化合物を、必要に応じて他のスチレン系化合物や他の不飽和化合物の存在下で付加重合させることにより得ることができる。

また、フェノール性不飽和化合物のフェノール性水酸基を保護基により保護したモノマー、例えば、*p*-*tert*-ブトキシカルボニルオキシスチレン、*p*-*tert*-ブトキシスチレン、*p*-アセトキシスチレン、又は

-テトラヒドロピラニルオキシスチレン等を、必要に応じて他のスチレン系化合物や他の不飽和化合物の存在下で付加重合させた後、酸触媒又は塩基性触媒の存在下で、加水分解反応等により上記保護基を脱離させることにより得ることができる。かかる保護基を用いて重合を行うことにより、上記樹脂(A)中に、アルカリ可溶性の原因となるフェノール性水酸基を確実に存在させることができるので好ましい。

【0020】上記付加重合は、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、熱重合等の適宜の方法により実施することができる。また、保護基を外すために用いられる上記酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸を挙げることができ、塩基性触媒としては、例えば、トリアルキルアミン等の有機塩基や、水酸化ナトリウム等の無機塩基を挙げることができる。

【0021】上記樹脂(A)の分子量については特に限定はなく、必要に応じて種々の分子量の範囲とすることができる。通常、上記樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「*M_w*」という。)は2000~20000、好ましくは3000~15000、更に好ましくは3000~10000である。上記樹脂

(A)の*M_w*を2000以上とすることにより、ネガ型感放射線樹脂組成物の製膜性、レジストとしての感度等を向上させることができるので好ましい。また、上記樹脂(A)の*M_w*を2000以下とすることにより、レジストとしての現像性、解像度等を向上させることができるので好ましい。また、上記樹脂(A)の*M_w*とGPCによるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「*M_n*」という。)との比(*M_w*/*M_n*)で定義される分散度は1.20~2.00、好ましくは1.30~1.80、更に好ましくは1.30~1.70とすることができる。上記分散度を1.20以上とすることにより、レジストパターンの欠陥の発生を抑制できるので好ましく、2.00以下とすることにより、レジストとしての解像度、感度を向上させることができるので好ましい。

【0022】本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物中、上記樹脂(A)は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。1種単独で用いる場合は、ラジカル重合により得られた樹脂(A)を用いることが好ましい。2種以上を併用する場合には、ラジカル重合により得られた樹脂(A)を2種以上、又はラジカル重合により得られた樹脂(A)の1種以上とアニオン重合により得られた樹脂(A)の1種以上とを混合して用いることが好ましい。

【0023】(2)酸発生剤(B)

上記酸発生剤(B)は、露光により酸を発生させる作用を有する。上記酸発生剤(B)は、露光により酸を発生させる作用を有する限り、その構造については特に限定はない。上記酸発生剤(B)としては、例えば、〔1〕オニウム塩化合物、〔2〕スルホンイミド化合物、〔3〕ジアゾメタン化合物、〔4〕ジスルホニルメタン化合物、〔5〕ハロゲン含有化合物、〔6〕スルホン化合物、及び〔7〕スルホン酸エステル化合物等が挙げられる。尚、上記酸発生剤(B)は、1種単独で用いてもよく、又は2種以上を併用することもできる。

【0024】〔1〕オニウム塩化合物

オニウム塩化合物としては、例えば、スルホニウム塩化合物、ヨードニウム塩化合物、ホスホニウム塩化合物、ジアゾニウム塩化合物、アンモニウム塩化合物、及びビリジニウム塩化合物等の1種又は2種以上が挙げられる。この中で、特にスルホニウム塩化合物及びヨードニウム塩化合物が好ましい。

【0025】上記スルホニウム塩として具体的には、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム*p*-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム*n*-ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム1-ナフタレンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム*p*-トルエンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジフェニル-2, 4-ジメチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-2, 4-ジメチルフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ジフェニル-2, 4-ジメチルフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ジフェニル-2, 4-ジメチルフェニルスルホニウム*p*-トルエンスルホネート、ジフェニル-2, 4-ジメチルフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメ

50

【0026】また、上記ヨードニウム塩として具体的には、例えば、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ビス(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(3,4-ジメチルフェニル)ヨ

ードニウム10-カンファースルホネート、ビス(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(3-ニトロフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(3-ニトロフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(3-ニトロフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(3-ニトロフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(3-ニトロフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(3-ニトロフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-クロロフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)ヨードニウム

ムp-トルエンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート等の1種又は2種以上が挙げられる。

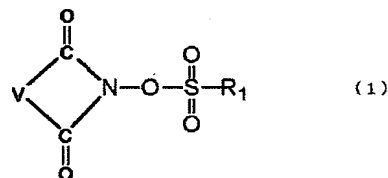
【0027】〔2〕スルホンイミド化合物

スルホンイミド化合物としては、例えば、下記一般式

(1)で表される化合物の1種又は2種以上を挙げることができる。尚、下記一般式(1)中、Vはアルキレン基、アリーレン基、又はアルコキシレン基等の2価の基を示す。また、R¹はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、又はハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。

【0028】

〔化1〕



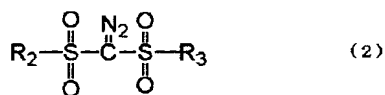
【0029】上記スルホンイミド化合物として具体的には、例えば、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニ

3-ジカルボキシイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）スクシニイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）ナフチルイミド等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0030】〔3〕ジアゾメタン化合物：ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記一般式（2）で表される化合物の1種又は2種以上を挙げることができる。尚、下記一般式（2）中、R²及びR³は相互に独立にアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。

【0031】

〔化2〕

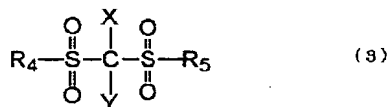


【0032】上記ジアゾメタン化合物として具体的に、例えば、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1-メチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1, 1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2, 4-ジメチルベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-tert-ブチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-クロロフェニルスルホニル）ジアゾメタン、メチルスルホニル・p-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル・1, 1-ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル・p-トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス（3, 3-ジメチル-1, 5-ジオキサスピロ[5.5]ドデカン-8-スルホニル）ジアゾメタン、ビス（1, 4-ジオキサスピロ[4.5]デカン-7-スルホニル）ジアゾメタン等の1種又は2種以上を挙げることができる。

【0033】〔4〕ジスルホニルメタン化合物：ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記一般式（3）で表される化合物の1種又は2種以上を挙げることができる。

【0034】

〔化3〕



【0035】上記一般式（3）中、R⁴及びR⁵は相互に独立に直鎖状若しくは分岐状の1価の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ原子を有する他の1価の有機基を示す。また、X及びYは相互に独立にアリール基、水素原子、直鎖状若しくは分岐状の1価の脂肪族炭化水素基、又はヘテロ原子を有する他の1価の有機基を示し、かつX及びYの少なくとも一方がアリール基であるか、XとYが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する炭素単環構造若しくは炭素多環構造を形成しているか、又はXとYが相互に連結して下記一般式（4）で表される基（但し、X'及びY'は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を示すか、あるいは、同一の若しくは異なる炭素原子に結合したX'とY'が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、mは2～10の整数である。）を形成している。

【0036】

〔化4〕



【0037】〔5〕ハロゲン含有化合物

ハロゲン化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等の1種又は2種以上を挙げることができる。ここで、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のいずれでもよい。上記ハロゲン含有化合物として具体的には、例えば、トリス（2, 3-ジプロモプロピル）イソシアヌレート、α, α, α-トリプロモメチルフェニルスルホン、2, 2-ジメチル-3, 3, 3-トリプロモ-1-プロパノール、2, 2-ビス（プロモメチル）-1, 3-プロパンジオール、2-（プロモメチル）-2-（ヒドロキシメチル）-1, 3-プロパンジオール、ペンタエリトリールテトラプロマイド、ヘキサプロモ-n-ヘキサン類、ヘキサプロモ-n-ヘプタン類、ヘキサプロモシクロ-n-ドデカン類、テトラプロモ-ο-クレゾール類、テトラプロモビスフェノールAビス（2-ヒドロキシエチルエーテル）類、2, 4-ジプロモ-2, 4-ジメチル-3-ペンタノン等の臭素化合物；ペンタエリトリールテトラクロライド、フェニル・ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-メトキシフェニル・ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、1-ナフチル・ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン等の（トリクロロメチル）-s-トリアジン誘

導体や、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン等の塩素化合物; ヘキサヨード-n-ヘキサン類、1, 4-ジヨードベンゼン等のヨウ素化合物等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0038】〔6〕スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えば、β-ケトスルホン及びβ-スルホニルスルホン、並びにこれらのα-ジアゾ化合物等の1種又は2種以上を挙げることができる。具体的には、例えば、フェナシル・フェニルスルホン、メシチル・フェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0039】〔7〕スルホン酸エステル化合物

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等の1種又は2種以上を挙げることができる。具体的には、例えば、ベンゾイントシレート、ピロガノールトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ピロガノールトリス(メタンスルホネート)、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、α-メチロールベンゾイントシレート、α-メチロールベンゾインn-オクタンスルホネート、α-メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、α-メチロールベンゾインn-ドデカンスルホネート等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0040】上記酸発生剤(B)としては、オニウム塩化合物及びスルホン酸イミド化合物が好ましい。また、上記酸発生剤(B)としてアニオン骨格が炭素数6以上の脂環式構造である化合物を用いると、感度及び解像度に優れ、パターン断面形状も良好で、パターン欠陥も少ないレジストパターンを得ることができるので好ましい。炭素数6以上の脂環式構造としては、カンファースル構造、ノルボルナン構造、テトラシクロドデカン構造等が挙げられる。具体的には、例えば、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4. 4. 0. 1²・⁵. 1⁷・¹⁰]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4. 4. 0. 1²・⁵. 1⁷・¹⁰]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4. 4. 0. 1²・⁵. 1⁷・¹⁰]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、ジフェニル-4-フルオロフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジフェニル-4-メトキシフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジフェニル-4-tert-ブトキシフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム10-カンファースルホネート、1, 4-ブチレン-(1-n-ブトキシナフタ-4-イル)スルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(3-ニトロフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-クロロフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、N-(10-カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘブタン-5, 6-オキシ-2, 3-

ト、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4. 4. 0. 1²・⁵. 1⁷・¹⁰]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、ジフェニル-4-tert-ブチルフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジフェニル-4-tert-ブチルフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、ジフェニル-4-tert-ブチルフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4. 4. 0. 1²・⁵. 1⁷・¹⁰]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、ジフェニル-4-フルオロフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジフェニル-4-メトキシフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジフェニル-4-tert-ブトキシフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム10-カンファースルホネート、1, 4-ブチレン-(1-n-ブトキシナフタ-4-イル)スルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(3-ニトロフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-クロロフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、N-(10-カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘブタン-5, 6-オキシ-2, 3-

ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホンルオキシ)ナフチルイミド等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0041】上記酸発生剤(B)の配合割合は、各酸発生剤の種類に応じて適宜選定することができる。通常、上記酸発生剤(B)の配合割合は、上記樹脂(A)100質量部あたり0.5~50質量部、好ましくは1.0~30質量部、さらに好ましくは2~20質量部である。上記酸発生剤(B)の配合割合を0.5質量部以上とすることにより、レジストとしての解像度を向上させることができるので好ましく、50質量部以下とすると、レジストとしてのパターン断面形状を優れたものとすることができるので好ましい。

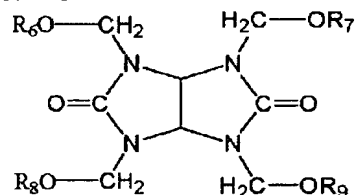
【0042】(3) 酸架橋剤(C)

本発明の上記酸架橋剤(C)は、①N-(アルコシアルキル)グリコールウリル化合物と、②N-(アルコシアルキル)メラミン化合物及びα-ヒドロキシイソプロピル基を有する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含む。上記①N-(アルコシアルキル)グリコールウリル化合物と、上記②N-(アルコシアルキル)メラミン化合物及びα-ヒドロキシイソプロピル基を有する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを併用することにより、感度、解像度に優れると共に、パターン欠陥が少なく、パターンの断面形状を矩形状とすることができるので好ましい。

【0043】上記N-(アルコシアルキル)グリコールウリル化合物は、主架橋剤として感度及び解像度の向上という効果を奏する。上記N-(アルコシアルキル)グリコールウリル化合物としては、例えば、N-(アルコキシメチル)グリコールウリル化合物の1種又は2種以上が挙げられ、より具体的には、下記式(5)で表される化合物の1種又は2種以上を挙げることができる。尚、下記一般式(5)中、 $R^6 \sim R^9$ は相互に独立に、炭素数1~4(好ましくは1~3、より好ましくは1~2)の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。

【0044】

【化5】



(5)

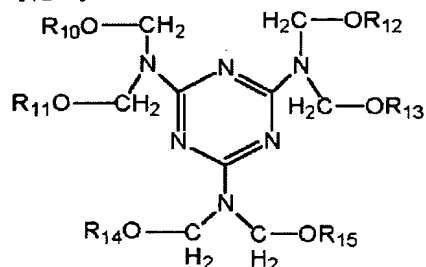
【0045】上記N-(アルコシアルキル)グリコールウリル化合物として具体的には、例えば、N,N,N,N-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(エトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(n-プロポキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(i-プロポキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-

テトラ(n-ブトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(t-ブトキシメチル)グリコールウリル等の1種又は2種以上を挙げることができる。この中で、特に、N,N,N,N-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリルが好ましい。

【0046】上記N-(アルコシアルキル)メラミン化合物としては、例えば、上記N-(アルコキシメチル)メラミン化合物の1種又は2種以上が挙げられ、より具体的には、下記一般式(6)で表される化合物の1種又は2種以上を挙げることができる。尚、下記一般式(6)中、 $R^{10} \sim R^{15}$ は相互に独立に、炭素数1~4(好ましくは1~3、より好ましくは1~2)の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。

【0047】

【化6】



(6)

【0048】上記N-(アルコシアルキル)メラミン化合物として具体的には、例えば、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(メトキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(エトキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(n-プロポキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(i-プロポキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(n-ブトキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(t-ブトキシメチル)メラミン等の1種又は2種以上を挙げることができる。この中で特に、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(メトキシメチル)メラミンが好ましい。

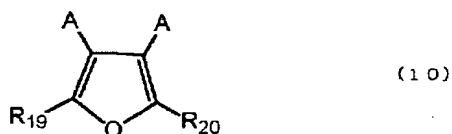
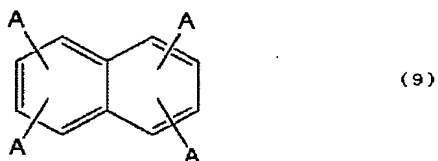
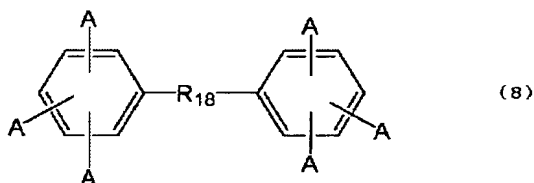
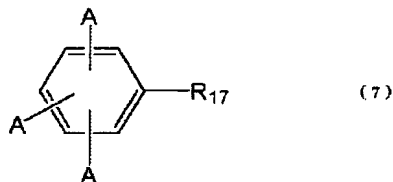
【0049】上記α-ヒドロキシイソプロピル基を有する化合物は、α-ヒドロキシイソプロピル基を有する限り、その構造に特に限定はない。また、上記α-ヒドロキシイソプロピル基には、α-ヒドロキシイソプロピル基中のヒドロキシル基の水素原子を1種以上の酸解離性基($R-COO-$ 基、 $R-SO_2-$ 基等)で置換した基も含まれる。上記α-ヒドロキシイソプロピル基を有する化合物としては、例えば、少なくとも1つのα-ヒドロキシイソプロピル基を含有する置換又は非置換の芳香族系化合物、ジフェニル化合物、ナフタレン化合物、フラン化合物等の1種又は2種以上が挙げられる。具体的には、例えば、下記一般式(7)で表される化合物(以下、「ベンゼン系化合物(7)」という。)、下記一般式(8)で表される化合物(以下、「ジフェニル系化合物(8)」という。)

21

物(8)」という。)、下記一般式(9)で表される化合物(以下、「ナフタレン系化合物(9)」という。)、及び下記一般式(10)で表される化合物(以下、「フラン系化合物(10)」という。)等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0050】

【化7】



【0051】上記一般式(7)～(10)中、各Aは相互に独立に α -ヒドロキシイソプロピル基又は水素原子を示し、かつ少なくとも1個のAが α -ヒドロキシイソプロピル基である。また、一般式(7)中、 R_{17} は水素原子、ヒドロキシル基、炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキルカルボニル基、又は炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示す。更に、一般式(8)中、 R_{18} は単結合、炭素数1～5の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、又は $-COO-$ を示す。また、一般式(10)中、 R_{19} 及び R_{20} は、相互に独立に水素原子又は炭素数1～5の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。

【0052】上記ベンゼン系化合物(7)として具体的には、例えば、 α -ヒドロキシイソプロピルベンゼン、

22

1, 3-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン等の α -ヒドロキシイソプロピルベンゼン類；3- α -ヒドロキシイソプロピルフェノール、4- α -ヒドロキシイソプロピルフェノール、3, 5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェノール、2, 4, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェノール等の α -ヒドロキシイソプロピルフェノール類；3- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・メチルケトン、4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・メチルケトン、4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・エチルケトン、4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・*n*-プロピルケトン、4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・イソプロピルケトン、4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・*n*-ブチルケトン、4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・*t*-ブチルケトン、4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・*n*-ペンチルケトン、3, 5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェニル・メチルケトン、3, 5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェニル・エチルケトン、2, 4, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェニル・メチルケトン等の α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・アルキルケトン類；3- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸メチル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸メチル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸エチル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸*n*-プロピル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸イソプロピル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸*n*-ブチル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸*t*-ブチル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸*n*-ペンチル、3, 5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)安息香酸メチル、3, 5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)安息香酸エチル、2, 4, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)安息香酸メチル等の4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸アルキル類等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0053】また、上記ジフェニル系化合物(8)として具体的には、例えば、3- α -ヒドロキシイソプロピルビフェニル、4- α -ヒドロキシイソプロピルビフェニル、3, 5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3, 3'-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3, 4'-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、4, 4'-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2, 4, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3, 3', 5-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2, 3', 4, 6-テトラキス(α -ヒ

(プロピル) ジフェニルエーテル、3, 4', 5-トリス
 (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルエーテル、
 2, 3', 4', 6-テトラキス (α -ヒドロキシイソプロ
 ピル) ジフェニルエーテル、2, 4, 4', 6-テト
 ラキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルエー
 テル、3, 3', 5, 5'-テトラキス (α -ヒドロキ
 シイソプロピル) ジフェニルエーテル、2, 3', 4,
 5', 6-ペンタキス (α -ヒドロキシイソプロピル)
 ジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4', 6, 6'-
 ヘキサキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニル
 エーテル等の α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルエ
 ーテル類；3- α -ヒドロキシイソプロピルジフェニル
 ケトン、4- α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルケ
 トン、3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジ
 フェニルケトン、3, 3'-ビス (α -ヒドロキシイソ
 プロピル) ジフェニルケトン、3, 4'-ビス (α -ヒ
 ドロキシイソプロピル) ジフェニルケトン、4, 4'-
 ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルケト
 ン、2, 4, 6-トリス (α -ヒドロキシイソプロピ
 ル) ジフェニルケトン、3, 3', 5-トリス (α -ヒ
 ドロキシイソプロピル) ジフェニルケトン、3, 4',
 5-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニル
 ケトン、2, 3', 4, 6-テトラキス (α -ヒドロキ
 シイソプロピル) ジフェニルケトン、2, 4, 4', 6-
 テトラキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニ
 ルケトン、3, 3', 5, 5'-テトラキス (α -ヒド
 ロキシイソプロピル) ジフェニルケトン、2, 3',
 4, 5', 6-ペンタキス (α -ヒドロキシイソプロピ
 ル) ジフェニルケトン、2, 2', 4, 4', 6, 6'-
 ヘキサキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニ
 ルケトン等の α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルケ
 トン類；3- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェ
 ニル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェニ
 ル、安息香酸3- α -ヒドロキシイソプロピルフェニ
 ル、安息香酸4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニ
 ル、3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) 安息
 香酸フェニル、3- α -ヒドロキシイソプロピル安息香
 酸3- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル、3- α -
 ヒドロキシイソプロピル安息香酸4- α -ヒドロキシイ
 ソプロピルフェニル、4- α -ヒドロキシイソプロピル
 安息香酸3- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル、4-
 α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸4- α -ヒドロキ
 シイソプロピルフェニル、安息香酸3, 5-ビス (α -
 ヒドロキシイソプロピル) フェニル、2, 4, 6-トリ
 ス (α -ヒドロキシイソプロピル) 安息香酸フェニ
 ル、3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) 安息
 香酸3- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル、3, 5-
 ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) 安息香酸4- α -
 ヒドロキシイソプロピルフェニル、3- α -ヒドロキ
 シイソプロピル安息香酸3, 5-ビス (α -ヒドロキシ

イソプロピル)フェニル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸3, 5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェニル、安息香酸2, 4, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェニル、2, 4, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)安息香酸3- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル、2, 4, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)安息香酸4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル、3, 5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)安息香酸3, 5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェニル、3- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸2, 4, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェニル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸2, 4, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェニル、2, 4, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)安息香酸3, 5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェニル、3, 5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)安息香酸2, 4, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェニル、2, 4, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)安息香酸2, 4, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェニル等の α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェニル類等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0054】更に、上記ナフタレン系化合物(9)として具体的には、例えば、1-(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、2-(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 3-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 4-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 6-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 7-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、2, 6-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、2, 7-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 3, 5-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 3, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 3, 7-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 4, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 4, 7-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 3, 5, 7-テトラキス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0055】また、上記フラン系化合物(10)として具体的には、例えば、3-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-メチル-3-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-メチル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-エチル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-n-プロピル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-イソプロピル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-n-ブチル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラ

ン、2-t-ブチル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-n-ペンチル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2, 5-ジメチル-3-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2, 5-ジエチル-3-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、3, 4-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2, 5-ジメチル-3, 4-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2, 5-ジエチル-3, 4-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン等の1種又は2種以上を挙げることができる。

【0056】上記 α -ヒドロキシイソプロピル基含有化合物としては、遊離の α -ヒドロキシイソプロピル基を2個以上有する化合物が好ましく、更に好ましくは、 α -ヒドロキシイソプロピル基を2個以上有するベンゼン系化合物(7)、ジフェニル系化合物(8)のうち、 α -ヒドロキシイソプロピル基を2個以上有する α -ヒドロキシイソプロピルビフェニル類、 α -ヒドロキシイソプロピル基を2個以上有するナフタレン系化合物(9)である。

【0057】上記 α -ヒドロキシイソプロピル基を有する化合物は、通常、1, 3-ジアセチルベンゼン等のアセチル基含有化合物に、 CH_3 、 MgBr 等のグリニヤール試薬を反応させてメチル化した後、加水分解する方法や、1, 3-ジイソプロピルベンゼン等のイソプロピル基含有化合物を酸素等で酸化して過酸化物を生成させた後、還元する方法により得ることができる。

【0058】本発明において、上記酸架橋剤(C)の配合割合は、要求される性能、上記酸架橋剤(C)の種類等に応じて種々の範囲とすることができる。通常、上記酸架橋剤(C)の配合割合は、上記樹脂(A)100質量部あたり0.5~50質量部、好ましくは0.5~40質量部、更に好ましくは1~30質量部、より好ましくは1~25質量部、特に好ましくは2~20重量部である。上記酸架橋剤(C)の配合割合を0.5質量部以上とすると、上記樹脂(A)のアルカリ現像液に対する溶解性の抑制効果を向上させ、残膜率が低下したり、パターンの膨潤や蛇行が生じるのを抑制することができるので好ましく、一方、50質量部以下とすると、レジストとしての耐熱性の低下を抑制できることから好ましい。

【0059】また、上記酸架橋剤(C)中の上記①N-(アルコキシアルキル)グリコールウリル化合物と、上記②N-(アルコキシアルキル)メラミン化合物及び α -ヒドロキシイソプロピル基を有する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の配合割合も特に限定はなく、レジストパターンを形成する際に使用される基板の種類等によって種々の範囲とすることができる。通常、全酸架橋剤において、上記①N-(アルコキシアルキル)グリコールウリル化合物が50~99質量%、好ましくは60~99質量%、更に好ましくは70~98重

量%、より好ましくは80～97重量%である。N-(アルコキシアルキル)グリコールウリル化合物の全酸架橋剤成分における質量%を50質量%以上とすることにより、解像度を向上させることができるので好ましく、99質量%以下とすることにより、パターン断面形状として矩形状の断面形状とし易いので好ましい。

【0060】(4) その他の成分

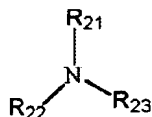
本発明のネガ型感光放射線樹脂組成物では、本発明の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、酸拉散制御剤、溶解促進剤、溶解制御剤、増感剤、及び界面活性剤等の各種添加剤を１種又は２種以上添加することができる。

【００６１】〔酸拡散抑制剤〕本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物に添加することができる上記酸拡散制御剤は、露光により上記酸発生剤（Ｂ）等から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する。よって、上記酸拡散制御剤を配合することにより、ネガ型感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上させることができる。また、上記酸拡散制御剤を配合することにより、レジストの解像度を向上させると共に、露光から現像処理までの引き置き時間（ＰＥＤ）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができる。その結果、プロセス安定性に極めて優れたネガ型感放射線性樹脂組成物とすることができるので好ましい。

【００６２】上記酸拡散制御剤としては、例えば、含窒素有機化合物や、露光により分解する塩基性化合物等が挙げられる。上記含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式（１１）で表される化合物（以下、「含窒素化合物（１）」という。）、同一分子内に窒素原子を２個有するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物（１１）」という。）、窒素原子を３個以上有するポリアミノ化合物や重合体（以下、「含窒素化合物（１１１）」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、及び含窒素複素環式化合物等を挙げることができる。尚、上記酸拡散制御剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【0063】

【化8】



(1 1)

【００６４】上記一般式（１１）中、 R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} は相互に独立に水素原子、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を示す。また、上記アルキル基、アリール基、又はアラルキル基は、非置換でもよく、ヒドロキシル基等の他の官能基で置換されていてもよい。ここで、上記直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基としては、例えば、炭素数 １～１５、好ましくは １～１０のものが挙げられ、

具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、デキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。また、上記アリール基としては、炭素数6～12のものが挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、1-ナフチル基等が挙げられる。更に、上記アラールキル基としては、炭素数7～19、好ましくは7～13のものが挙げられ、具体的には、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

【0065】上記含窒素化合物(I)として具体的には、例えば、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ドデシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン、メチル-*n*-ドデシルアミン、ジ-*n*-ドデシルメチル、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、ジメチル-*n*-ドデシルアミン、ジ-*n*-ドデシルメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。

【0066】上記含窒素化合物(ⅠⅠ)として具体的に
は、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-
テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-
テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミ
ン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミ
ン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-
ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベン
ゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、
2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(
3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)
プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒ
ドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニ

29

ル) - 2 - (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 4-ビス [1 - (4-アミノフェニル) - 1-メチルエチル] ベンゼン、1, 3-ビス [1 - (4-アミノフェニル) - 1-メチルエチル] ベンゼン等を挙げることができる。

【0067】上記含窒素化合物(111)として具体的には、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、N-(2-ジメチルアミノエチル) アクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0068】上記アミド基含有化合物として具体的には、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0069】上記ウレア化合物として具体的には、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。

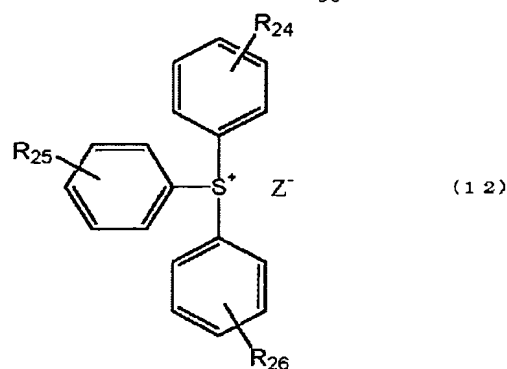
【0070】上記含窒素複素環化合物として具体的には、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、2, 2, 2, , -トリピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類の他、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザピシクロ [2, 2, 2] オクタン等を挙げることができる。

【0071】また、上記露光により分解する塩基性化合物としては、例えば、下記一般式(12)で表されるスルホニウム化合物及び下記一般式(13)で表されるヨードニウム化合物等を挙げることができる。

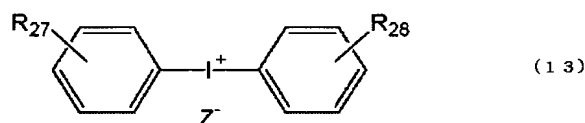
【0072】

【化9】

10



20

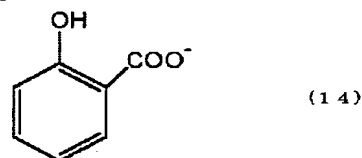


【0073】上記一般式(12)及び(13)中、R₂₄、R₂₅、R₂₆、R₂₇及びR₂₈は相互に独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子を示す。また、Z⁻はHO⁻、R-COO⁻(但し、Rはアルキル基、アリール基若しくはアルカリール基を示す。)又は下記一般式(14)で表されるアニオンを示す。

【0074】

【化10】

30



40

【0075】上記露光により分解する塩基性化合物として具体的には、例えば、トリフェニルスルホニウムハイドロオキシド、トリフェニルスルホニウムアセテート、トリフェニルスルホニウムサリチレート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムハイドロオキシド、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムアセテート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムハイドロオキシド、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムハイドロオキシド、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムサリチレート、4-tert-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムハイドロオキシド、4-tert-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムアセテート、4-tert-ブチルフェニル-4-ヒドロキシ

50

フェニルヨードニウムサリチレート等が挙げられる。

【0076】上記酸拡散制御剤の配合量は、上記樹脂（A）100質量部あたり、通常、0.001～10質量部、好ましくは0.005～5質量部、さらに好ましくは0.01～3質量部である。上記酸拡散制御剤の配合量を0.001質量部以上とすると、プロセス条件によって、レジストとしてのパターン形状及び寸法忠実度等が劣化したり、PEDが長い場合に、パターン上層部においてパターン形状が劣化することを抑制することができるので好ましい。また、上記酸拡散制御剤の配合量を10質量部以下とすると、レジストとしての感度及び未露光部の現像性等の低下を抑制することができるので好ましい。

【0077】〔溶解促進剤及び溶解制御剤〕本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物には、上記樹脂（A）のアルカリ現像液に対する溶解性を適宜調節するために、溶解促進剤や溶解制御剤を添加することができる。即ち、上記樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性が低すぎる場合は、その溶解性を高めて、アルカリ現像時の上記樹脂（A）の溶解速度を適度に増大させる作用を有する溶解促進剤を配合することができる。逆に、上記樹脂（A）のアルカリ現像液に対する溶解性が高すぎる場合は、その溶解性を制御し、アルカリ現像時の上記樹脂（A）の溶解速度を適度に減少させる作用を有する溶解制御剤を配合することができる。上記溶解促進剤は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して使用してもよい。また、上記溶解制御剤も、単独で用いてもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0078】上記溶解促進剤及び溶解制御剤の種類は特に限定はないが、レジスト被膜の加熱、露光、現像等の工程において化学変化しない化合物が好ましい。上記溶解促進剤としては、例えば、ベンゼン環数が2～6個程度の低分子量のフェノール性化合物を挙げることができる。具体的には、ビスフェノール類、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン類等を挙げることができる。また、上記溶解制御剤として具体的には、例えば、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、アセナフテン等の芳香族炭化水素類；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケトン等のケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホン等のスルホン類等を挙げることができる。

【0079】上記溶解促進剤及び溶解制御剤の配合量については特に限定はなく、使用される上記樹脂（A）の種類に応じて種々の割合とすることができる。通常、上記溶解促進剤の配合量は、上記樹脂（A）100質量部あたり50質量部以下、好ましくは30質量部以下である。また、上記溶解制御剤の配合量は、通常、上記（A）アルカリ可溶性樹脂100質量部あたり50質量部以下、好ましくは30質量部以下である。

【0080】〔増感剤〕本発明のネガ型感放射線性樹脂

組成物に添加することができる上記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを上記酸発生剤（B）に伝達し、それにより酸の生成量を増加させる作用を示す。かかる作用により、ネガ型感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させることができる。上記増感剤として具体的には、例えば、ベンゾフェノン類、ヒアセチル類、ビレン類、フェノチアジン類、エオシン、ローズベンガラ等が挙げられる。尚、上記増感剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、上記増感剤の配合量は、上記樹脂（A）100質量部あたり、通常50質量部以下、好ましくは30質量部以下、更に好ましくは20質量部以下である。

【0081】〔界面活性剤〕本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物に添加することができる上記界面活性剤は、ネガ型感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリーション及び現像性等を改良する作用を示す。上記界面活性剤の配合量は、上記樹脂（A）100質量部あたり、界面活性剤の有効成分として、通常2質量部以下、好ましくは1.5質量部以下、更に好ましくは1質量部以下である。

【0082】上記界面活性剤は、アニオン系、カチオン系、ノニオン系又は両性の界面活性剤のいずれでも使用することができるが、好ましくはノニオン系界面活性剤である。該ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等が挙げられ、商品名では、「エフトップ」（トーケムプロダクツ社製）、「メガファック」（大日本インキ化学工業社製）、「フロラード」（住友スリーエム社製）、「アサヒガード」及び「サーフロン」（以上、旭硝子社製）、「ベボール」（東邦化学工業社製）、「KP」（信越化学工業社製）、「ポリフロー」（共栄社油脂化学工業社製）並びに「SH」（東レ・ダウコーニング）等の各シリーズを挙げることができる。尚、上記界面活性剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0083】更に、本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、上記酸拡散制御剤、溶解促進剤、溶解制御剤、増感剤、及び界面活性剤以外のその他の添加剤を1種又は2種以上配合することができる。その他の添加剤としては、例えば、染料、顔料、及び接着助剤等が挙げられる。例えば、染料又は顔料を配合すると、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和できるので好ましい。また、接着助剤を配合すると、基板との接着性を改善することができるので好ましい。更に、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

【0084】(5) ネガ型感放射線性樹脂組成物の調製
本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、通常は、使用時に各成分を溶剤に溶解して均一溶液とし、その後、必要に応じて、例えば孔径0.2 μm程度のフィルター等でろ過することにより調製される。この場合、上記均一溶液中の全固形分濃度は、通常50質量%以下、好ましくは1~50質量%、更に好ましくは1~40質量%、より好ましくは3~30質量%である。

【0085】上記溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ n -プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ n -プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ n -ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n -プロピル、乳酸 n -ブチル、乳酸 n -アミル等の乳酸エステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n -プロピル、酢酸 n -ブチル、酢酸 n -アミル、酢酸 n -ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシ-3-メチルプロピオン酸ブチル、3-メトキシ-3-メチル酪酸ブチル、アセト酢酸メチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類； γ -ラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。尚、上記溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0086】(6) レジストパターン形成

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する場合、通常、上記の方法等により調製されたネガ型感放射線性樹脂組成物溶液を回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウム、又はクロム等で被覆されたウエハー等の基板の上に塗布することにより、レジスト被膜を形成する。次いで、放射線、好ましくは電子線を照射することによりレジスト被膜に描画する。この描画条件はネガ型感放射線性樹脂組成物の配合組成

等に応じて適宜選択される。また、描画部における架橋反応をより効率的に進行させるために、描画後にベークを行うことが好ましい。ベークを行う場合の加熱条件は、ネガ型感放射線樹脂組成物の配合組成等により変わるが、通常、30~200℃、好ましくは50~150℃である。

【0087】その後、描画されたレジスト被膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。上記アルカリ現像液としては、例えば、モノー、ジー又はトリールアルキルアミン類、モノー、ジー又はトリールアルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ現像液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。また、上記アルカリ性水溶液の濃度は、通常10質量%以下、好ましくは1~10質量%、更に好ましくは2~5質量%である。上記アルカリ性水溶液の濃度が10質量%以下とすると、非露光部が現像液に溶解することを抑制することができるので好ましい。

【0088】また、上記アルカリ性水溶液からなる現像液には、メタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤等を適量添加することもできる。これにより、レジストに対する現像液の濡れ性を高めることができるので好ましい。尚、上記アルカリ性水溶液からなる現像液で現像した後は、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0089】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

【0090】(1) 樹脂(A)の合成

以下に記載の方法により、樹脂(A-1)~(A-3)を合成した。尚、Mw及びMw/Mnは、東ソー(株)製高速GPC装置「HLC-8120」に、東ソー(株)製GPCカラム(G2000HXL:2本、G3000HXL:1本、G4000HXL:1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

【0091】〔樹脂(A-1)〕p-tert-ブトキシスチレン100g、スチレン19.7g、アゾビスイソブチロニトリル8.1g、及びtert-デシルメルカプタン2.5gをプロピレングリコールモノメチルエーテル180gに溶解し、80℃にて9時間重合反応を行った。重合液をメタノールで再沈精製し、p-tert-ブトキシスチレン/スチレン共重合体(Mw:7200、Mw/Mn:1.80)の100gを得た。この共重合体及び1

0質量%硫酸水50gをブロビレングリコールモノメチルエーテル300gに溶解し、90℃にて6時間加水分解反応を行った。そして、反応液を多量の水で中性になるまで再沈精製することにより、p-ヒドロキシスチレン/スチレン=75/25mol%共重合体である樹脂(A-1)(Mw;5200、Mw/Mn;1.52)を70g得た。

【0092】〔樹脂(A-2)及び(A-3)〕スチレンを10.4g、アゾビスイソブチロニトリルを7.2gにする以外は上記樹脂(A-1)と同様に合成反応を行い、p-ヒドロキシスチレン/スチレン=85/15mol%共重合体である樹脂(A-2)(Mw;5600、Mw/Mn;1.50)を65g得た。また、スチレンの代わりにp-メトキシスチレン20gを使用する以外は、上記樹脂(A-1)と同様に合成反応を行い、p-ヒドロキシスチレン/p-メトキシスチレン=80/20mol%共重合体である樹脂(A-3)(Mw;5300、Mw/Mn;1.48)を75g得た。

【0093】(2)感放射線性樹脂組成物の調製
以下の表1及び表2(但し、「部」は重量基準である。)に示す各成分を混合して均一溶液とした後、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過することにより、実施例1~17及び比較例1~3の各ネガ型感放射線性樹脂組成物を調製した。上記樹脂(A-1)~(A-3)以外の各実施例及び比較例で用いた各成分は下記の通りである。

【0094】①樹脂(A)

A-4:p-ビニルフェノール/スチレン共重合体(共重合モル比=80/20、Mw;5500、Mw/Mn;1.12)

②酸発生剤(B)

B-1:トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート

B-2:ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート

B-3:N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカ

ルボキシイミド

B-4:N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

B-5:トリフェニルスルホニウム1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート

B-6:トリフェニルスルホニウム1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}])ドデカン-8-イル)エタンスルホネート

B-7:ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート

③化合物(C)

C-1:N,N,N,N-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリル

C-2:N,N,N,N,N,N-ヘキサ(メトキシメチル)メラミン

C-3:N,N,N,N,N,N-ヘキサ(エトキシメトキシメチル)メラミン

C-4:1,3,5-トリス(α-ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン

C-5:2,6-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン

④酸拡散制御剤(D)

D-1:トリオクチルアミン

D-2:トリフェニルスルホニウムサリチレート

D-3:2-フェニルベンズイミダゾール

⑤溶剤(E)

E-1:乳酸エチル(2-ヒドロキシプロピオン酸エチル)

E-2:3-エトキシプロピオン酸エチル、

E-3:ブロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0095】

【表1】

10

20

30

表 1

			実 施 例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
組成物割合(部)	樹脂(A)	(A-1)	50	50	80	80	50	50		50	25	25
		(A-2)	50	50	20	20	50	50		50	25	25
		(A-3)							100			
		(A-4)									50	50
	酸発生剤(B)	(B-1)	5	5			5	5	5		5	5
		(B-2)			5	5						
		(B-3)								10		
	酸架橋剤(C)	(C-1)	5	5	5	5	5	5	5	5	7	7
		(C-2)	0.2				0.2		0.2	0.2	0.3	
		(C-3)			0.2							
		(C-4)		0.7				0.7				1.5
		(C-5)				0.7						
	酸拡散制御剤(D)	(D-1)	0.5	0.5	0.5	0.5			0.5			
		(D-2)					0.5	0.5			0.5	0.5
		(D-3)								0.3		
	溶剤(E)	(E-1)	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700
		(E-2)	300	300	300	300	300	300	300			
		(E-3)								300	300	300
評価	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)		14	11	17	15	14	10	16	20	10	8
	解像度 (nm)		140	140	150	180	120	120	140	160	120	120
	パターン断面形状		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	パターン欠陥 (個/ウェハー)		8	6	9	11	7	6	10	15	12	15

【0096】

* * 【表2】

表 2

			実 施 例							比較例		
			11	12	13	14	15	16	17	1	2	3
組成物割合(部)	樹脂(A)	(A-1)	50	50	15	50	50	50	50	50	50	50
		(A-2)	50	50	15	50	50	50	50	50	50	50
		(A-4)			70							
	酸発生剤(B)	(B-1)			5	5				5	5	5
		(B-4)	5									
		(B-5)		10			5					
		(B-6)						5				
		(B-7)							5			
	酸架橋剤(C)	(C-1)	5	5	5	7	5	5	5	5		
		(C-2)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		5	
		(C-4)				0.5						5
	酸拡散制御剤(D)	(D-1)	0.5		0.5					0.5	0.5	0.5
		(D-2)				0.5	0.5	0.4	0.3			
		(D-3)		0.4								
	溶剤(E)	(E-1)	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700
		(E-2)	300	300		300	300	300	300	300	300	300
		(E-3)			300							
評価	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)		13	18	8	12	12	13	9	12	60	40
	解像度 (nm)		180	180	120	140	120	130	130	140	250	200
	パターン断面形状		○	○	○	○	○	○	○	△	×	×
	パターン欠陥 (個/ウェハー)		17	20	22	8	15	30	20	18	≥100	≥100

【0097】(3) 性能評価

得られた上記実施例1～17及び比較例1～3の各ネガ型感放射線性樹脂組成物溶液を、直径6インチのクロム蒸着ガラスウェハー(HOYA(株)製)上に回転塗布した後、110℃に加熱して、膜厚0.3μmのレジス

ト被膜を作成した。その後、簡易型の電子線直描装置(日立社製 型式「HL700D-M」、出力50keV、電流密度4.5アンペア)を用いて、上記各レジスト被膜に電子線を照射して露光させた。露光後、110℃で1分間加熱し、次いで2.38質量%のテトラメチ

ルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、スプレーノズルにより、23℃で60秒間現像を行った。その後、水で30秒間洗浄し、乾燥することにより、ネガ型のレジストパターンを形成した。

【0098】上記方法により調製されたレジストパターンについて、以下に示す方法により性能評価を行った。その結果を上記表1及び表2に併記する。

①感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)

設計寸法0.50 μm のライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度として評価した。

【0099】②解像度 (nm)

上記最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法を解像度として求めた。

【0100】③パターン断面形状

クロム蒸着ガラスウェハー上に形成した線幅0.50 μm のライン・アンド・スペースパターン(1L1S)の方形断面の下辺の寸法Laと上辺の寸法Lbを、走査*

*型電子顕微鏡を用いて測定した。そして、パターン頭部が丸くなく、且つ、基板付近のパターンに“えぐれ”及び“裾引き”が見られないパターン形状を「矩形」として、下記基準により評価した。

「○」： $0.90 \leq Lb/La \leq 1.10$ を満足し、且つパターン形状が矩形

「△」： $0.90 \leq Lb/La \leq 1.10$ を満足するが、パターン頭部が丸いか、あるいは基板付近のパターンに“えぐれ”又は“裾引き”が見られる。

「×」： $Lb/La < 0.90$ 又は $Lb/La > 1.10$ であるか、あるいは、パターンが形成できない。

【0101】④パターン欠陥(個/ウェハー)

設計寸法が0.20 μm のライン・アンド・スペースパターン(1L1S)について、欠陥検査装置「KLA-2112」(KLA社製)を用い、パターンの橋架け、ライン欠け、断線等の欠陥検査を行った。評価結果は、ウェハー毎の欠陥の個数で示した。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA11 AC05
AC06 AD01 BE00 BJ10 CB07
CB45 CC17